

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-168843

(P2004-168843A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 2/44

F 1

C08F 2/44

A

テーマコード(参考)

4J011

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-334507(P2002-334507)

(22) 出願日 平成14年11月19日(2002.11.19)

(71) 出願人 899000057

学校法人日本大学

東京都千代田区九段南四丁目8番24号

(74) 代理人 100090044

弁理士 大滝 均

(72) 発明者 澤口 孝志

神奈川県横浜市港南区芹が谷五丁目48-7

(72) 発明者 矢野 彰一郎

東京都千代田区神田駿河台1-8-14
日本大学理工学部内

(72) 発明者 千島 好弘

東京都千代田区神田駿河台1-8-14
日本大学理工学部内

最終頁に続く

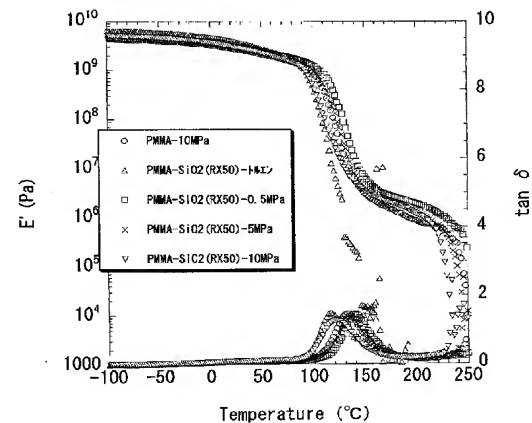
(54) 【発明の名称】 無機ナノ微粒子を含む有機ポリマー

(57) 【要約】

【課題】本発明はメソポーラスな無機ナノ微粒子を含む有機ポリマーの製造方法、およびそれによって製造される有機ポリマーを提供する。

【解決手段】メソポーラスな無機ナノ微粒子をモノマー及び重合開始剤を含む超臨界流体に浸漬して前記メソポーラスな無機ナノ微粒子に前記モノマー及び前記重合開始剤を含浸させ、前記モノマーを重合させる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メソポーラス無機ナノ微粒子と、モノマーと、重合開始剤とを含む超臨界流体中で、前記モノマーを重合させることによる、無機ナノ微粒子を含む有機ポリマーの製造方法。

【請求項 2】

前記超臨界流体が超臨界二酸化炭素である請求項 1 に記載の無機ナノ微粒子を含む有機ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

本発明はメソポーラスな無機ナノ微粒子を含む有機ポリマーの製造方法、およびそれによって製造される有機ポリマーに関するものである。

【0002】

【従来技術】

一般に、有機ポリマーは熱に弱い柔軟で、密度が低く、成形性が良いなどの特徴がある。一方、無機化合物はもろくて、成形性が悪い、密度が高いという欠点とともに、強度、弾性率、表面硬度などが高く光学特性に優れているという長所を有している。そこで従来からこれらの材料を複合化することにより両者の特徴を生かした新しい材料を創出する試みがなされている。

例えば、従来、ある基材にモノマーを含浸させ、そのモノマーを重合させてポリマーとする高分子複合材料の製造方法として、合成繊維にモノマー水溶液を付着させた後、密閉系で加熱処理してモノマーを重合させポリマーとする合成繊維の改質方法が記載されている（例えば、特許文献 1 参照）。しかしながら、こうした水溶液を用いる方法では、充分な量のモノマーが基材に含浸されているとは言い難い。

20

そこで、充分な量のモノマーが基材に含浸され、かつ該基材の内部や表面で該モノマーを重合し得る全く新しい製造方法が強く望まれている。

【0003】

【特許文献 1】

特開昭 60-246869 号公報

【0004】

30

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、メソポーラスな無機ナノ微粒子を含む有機ポリマーの製造方法、およびそれによって製造される有機ポリマーを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、充分な量の無機ナノ微粒子を含む有機ポリマーを得る方法について鋭意研究し、超臨界流体中で、メソポーラスな無機ナノ微粒子の存在下、モノマーを重合させることにより達成できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明にかかる製造方法は、メソポーラスな無機ナノ微粒子と、モノマーと、重合開始剤とを含む超臨界流体中で、前記モノマーを重合させることを特徴とする、十分な量の無機ナノ微粒子を含む有機ポリマーの製造方法に関する。さらには、かかる本発明の製造方法により得られる無機ナノ微粒子を含む有機ポリマーに関する。

40

以下、本発明を実施の形態に即して詳細に説明する。

【0006】

【発明の実施の形態】

（製造方法）

本発明にかかる製造方法は、メソポーラスな無機ナノ微粒子と、モノマーと、重合開始剤とを含む超臨界流体中で、前記モノマーを重合させることによることを特徴とする。

【0007】

さらに詳細に説明すると、メソポーラスな無機ナノ微粒子をモノマー及び重合開始剤を含

50

む超臨界流体に浸漬して、前記無機ナノ微粒子に前記モノマー及び前記重合開始剤を含浸させることを特徴とする。無機ナノ微粒子をモノマー及び重合開始剤を含む超臨界流体に浸漬すれば、無機ナノ微粒子の内部（メソポーラス構造のみならず、表面の凹凸等も含む）にまでモノマー及び重合開始剤を含浸させることが可能である。こうした優れた含浸性は、拡散性と溶解性を併せ持つ超臨界流体を用いて初めて実現するものである。優れた含浸性の結果として、無機ナノ微粒子とポリマーが一体化し、優れた物性を発現する有機ポリマーを得ることが可能となり、これらは新規な高分子複合材料として有用な材料として使用可能となる。

【0008】

本発明に用いられるメソポーラスな無機ナノ微粒子は、超臨界流体中で使用可能であれば特に形状（粒状、棒状、針状、板状）に制限はない。どのような形状であっても、超臨界流体を用いれば、前記無機ナノ微粒子の内部にまでモノマー及び重合開始剤を含浸させることが可能である。

10

また、材質についても超臨界流体中で使用可能であれば特に制限はなく、金属、セラミックス、多孔質シリカやカーボンナノチューブのような無機材質等が挙げられる。これらの中でも、とりわけ多孔質シリカや乾式ナノシリカが好ましく用いられる。これらは市販品を利用することができる。

【0009】

本発明に用いられるモノマーについても特に制限はなく、前記無機ナノ微粒子に含浸し、かつ超臨界流体中（または有機溶媒中、または無溶媒条件）でラジカル重合反応が進行しポリマーを与えるものであればよい。具体例としては、アクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、イソプレン、エチレン、塩化ビニル、クロロプレン、酢酸ビニル、スチレン、ブタジエン、プロピレン、メタクリル酸、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル等が挙げられる。これらの中でも、とりわけ前記無機ナノ微粒子に対する含浸性が優れるという理由から、メタクリル酸メチルが特に好ましく用いられる。

20

【0010】

本発明に用いられる重合開始剤についても特に制限はなく、超臨界流体中（または有機溶媒中、または無溶媒条件）でラジカル重合反応を進行させるものであればよい。具体例としては、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニル、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジベンゾイルジスルフィド、p-トルエンスルフィン酸等が挙げられる。

30

【0011】

本発明に用いられる超臨界流体とは、臨界点よりも少し高い圧力・温度の流体を指し、液体とも気体とも区別のつかない流体で、各種化合物を溶解する能力に優れているものを意味する。超臨界流体を用いると、通常の有機溶媒を用いる場合に比べて、前記無機ナノ微粒子に対するモノマー及び重合開始剤の含浸性が著しく向上し、その結果優れた性能を発現する高分子複合材料が得られる。

40

【0012】

本発明に用いられる超臨界流体としては、エタンなどの炭化水素やハロゲン系炭化水素などが挙げられるが、前記無機ナノ微粒子に対するモノマー及び重合開始剤の含浸性が優れるという理由から、超臨界二酸化炭素が好ましく用いられる。ちなみに、超臨界二酸化炭素の臨界圧力は7.38 MPa、臨界温度は304.2 Kである。

【0013】

本発明では、前記無機ナノ微粒子をモノマー及び重合開始剤を含む超臨界流体に浸漬して前記無機ナノ微粒子にモノマー及び重合開始剤を含浸させる際、加圧を行うことが好ましい。適切な加圧により含浸性が向上する。場合により、低い圧力では、超臨界流体の濃度が低すぎて、前記無機ナノ微粒子を膨潤させることが困難である。高い圧力では、前記無

50

機ナノ微粒子相から超臨界流体相にモノマーの分配が移動してしまう。このため、超臨界流体に依存して最も好ましい圧力を選択することが好ましい（最適含浸圧力）。また、適切な含浸圧力は、モノマーの種類によっても依存する。一般的には超臨界二酸化炭素では、1～100 MPaの範囲内がよく、好ましくは2～80 MPaの範囲内、さらに好ましくは4～60 MPaの範囲内である。含浸圧力が1 MPaに満たないか、あるいは100 MPaを越えると、前記無機ナノ微粒子に対するモノマー及び重合開始剤の含浸性が不十分になることがある。

【0014】

本発明の製造方法は、まず前記無機ナノ微粒子にモノマー及び重合開始剤を含浸させた後、さらに重合反応を起こしてポリマーを得る。重合反応は、前記無機ナノ微粒子を超臨界流体に浸漬したまま行ってもよいし、前記無機ナノ微粒子を超臨界流体から取り出した後適当な圧力下で適当な溶媒（または無溶媒の条件）中に行ってもよい。望ましいポリマーの含有量に依存して適宜選択できる。

10

【0015】

本発明では、重合反応の反応温度はモノマーや重合開始剤の種類により変わるが、50～200℃が好ましく、さらに好ましくは80～150℃である。

本発明の方法では、重合反応の反応時間はモノマーや重合開始剤の種類により変わるが、1～48時間が好ましく、さらに好ましくは5～24時間である。

また、使用可能な有機溶媒としても特に制限はなく、基材を溶解することなくモノマーをラジカル重合させることのできる溶媒であればよい。例えば、エタノール、MEK、トル

20

【0016】

本発明の製造方法により得られた有機ポリマーは、前記無機ナノ微粒子の外で進行したモノマーの重合生成物と混合していることから、反応後は十分に洗浄することが好ましい。前記無機ナノ微粒子を溶解させることなくポリマーのみを溶解させる種々の溶剤を選択して使用することができる。必要ならば十分な回数還流条件で洗浄することも好ましい。さらに洗浄後、適当な温度で恒量に達するまで乾燥する。

【0017】

（無機ナノ微粒子を含む有機ポリマー）

本発明にかかる方法により製造される有機ポリマーとは、種々の種類の無機ナノ微粒子に、十分な量の種々のモノマーを重合させたポリマーを含有することを特徴とする。すなわち、無機ナノ微粒子に含浸させたモノマーを重合させてポリマーとしたものであり、無機ナノ微粒子とポリマーが一体化している材料であり、新規な特性を有するものである。

30

本発明の有機ポリマーの、無機ナノ微粒子の種類、ポリマーの種類と量については特に制限はなく、得られる有機ポリマーの使用の目的に応じて適宜選択することができる。特に含有量については、上で説明した重合条件の選択により容易に制御することが可能である。具体的には無機ナノ微粒子100重量%に対して、30～120重量%の範囲で制御可能である。

【0018】

本発明で得られる有機ポリマーの性質は、公知の種々の測定方法により容易に調べることができる。例えば機械的特性はDMA、TMA、引っ張り試験などの方法で、熱的特性はTG、DSCなどの方法で、また、プロセス性は溶融粘度の方法などである。特にメソポーラス構造を有することから、本発明による製造方法で、モノマーが主にメソポーラス構造部分でポリマーを形成すると考えられる。かかるミクロ構造と物性との関連は公知の物理的測定方法で調べることができる。具体的には、GPCなどによる分子量分布の測定、電子顕微鏡による表面または断面の観測が挙げられる。

40

【0019】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は本実施例に限定されるものではない。

50

本実施例で用いた無機ナノ微粒子、原料モノマー、開始剤、含浸または重合条件、含浸または重合反応前後の無機ナノ微粒子の重量変化については、表 1 および表 2 にそれぞれまとめた。なお、本実施例および各表では以下の略号を用いた。

s c C O₂ : 超臨界二酸化炭素

P M M A : ポリメタクリル酸メチル

A I B N : α , α' -アゾビスイソブチロニトリル

T H F : テトラヒドロフラン

M E K : メチルエチルケトン

【0020】

実施例で使用した無機ナノ微粒子は市販の多孔質シリカ (S i O₂) (洞海化学工業 (株) 製)、及び乾式ナノシリカ (日本エアロジル (株) 製) をそのまま使用した。 10

【0021】

(実施例 1)

超臨界反応容器中 (日本分光製 S C F - G e t 型、高圧ステンレス製オートクレーブ、約 4 c m (直径) × 約 4 c m (高さ)、容器容積 5 0 c m³) に、以下の表 1 に示す多孔質シリカ又はエアロジル 0. 1 5 g と、3 g のモノマー (M M A) と、反応開始剤 (A I B N 0. 0 4 9 2 g) とをそれぞれ採取し、撹拌しながら 4 0 °C、C O₂ 4 M P a で 1 時間含浸後、8 0 °C で表 1 に示した圧力で 2 4 時間重合させた。

【0022】

【表 1】 20

表 1

SAMPLE	Surface treatment	Particle Size	Pore volume
・多孔質Hシリーズ (H-31)	—	3.2 μ m	0.8ml/g
・無孔質NPシリーズ (NP-30(TK))	—	4.3 μ m	0.05ml/g
・親水性AEROSIL (OX50)	—	40nm	—
・疎水性AEROSIL (RX50)	ヘキサメチルジシラザン処理	40nm	—
・疎水性AEROSIL (RX200)	ヘキサメチルジシラザン処理	12nm	—

30

【0023】

反応終了後、反応混合物をアセトン 1 0 0 m l に溶解し、ヘキサン 3 0 0 m l に滴下し、生じた白色沈殿物をろ別回収し、恒量になるまで減圧乾燥した。得られた有機ポリマーの分析結果を表 2 にまとめた。

【0024】

(実施例 2)

超臨界反応容器中 (日本分光製 S C F - G e t 型、高圧ステンレス製オートクレーブ、約 4 c m (直径) × 約 4 c m (高さ)、容器容積 5 0 c m³) に、多孔質シリカ又はエアロジル 0. 1 5 g と、3 g のモノマー (M M A) と、反応開始剤 (A I B N 0. 0 4 9 2 g) と、溶媒としてトルエン 1 0 m l とをそれぞれ採取し、窒素雰囲気下、常圧で 8 0 °C で 2 4 時間重合させた。 40

【0025】

反応終了後、反応混合物は、ヘキサン 2 0 0 m l に滴下し、生じた白色沈殿物をろ別回収し、恒量になるまで減圧乾燥した。得られた有機ポリマーの分析結果を表 2 にまとめた。

【表 2】

表 2

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n	Yield(%)	Observed silica content (wt%)	Calculated silica content (wt%) ¹⁾
・PMMA-SiO ₂ (RX50) トルエン	5.5	1.68	30.6	10.6	16.3
・PMMA-SiO ₂ (RX50) 0.5MPa	21.3	1.98	85.4	4.8	5.9
・PMMA-SiO ₂ (RX50) 4MPa	20.0	1.49	90.6	4.9	5.5
・PMMA-SiO ₂ (RX50) 10MPa	17.6	1.79	98.3	5.3	5.1
・PMMA-10MPa	23.7	1.91	84.5	—	—

1) 100× (feed silica weight/hybrid weight)

10

【0026】

図1に、乾式ナノシリカ(RX50)を用いて製造した有機ポリマー(PMMA/SiO₂(RX50))のTG測定(空気気流中)の結果を示した。RX50は800℃までは重量減少が見られなかった。重量減少開始温度はs c C O₂中で得た有機ポリマーの方が、トルエン溶媒中で製造した有機ポリマーよりも60℃ほど高温側にシフトしたことが分かる。一方、s c C O₂系においては重合圧力による違いが大きいことが分かった。TG測定(800℃)から求めたシリカの残存量は、トルエン溶媒中で製造した有機ポリマーで10.6wt%、s c C O₂中では5wt%程度であった。これらの実測値は収率を考慮した計算値とほぼ一致する。このことは、仕込んだシリカが、再沈殿処理をしているにもかかわらず、ほぼ全量が生成した有機ポリマーに取り込まれていることが分かる。

20

【0027】

図2に、乾式ナノシリカ(RX50)を用いて製造した有機ポリマー(PMMA/SiO₂(RX50))のDMA測定の結果を示した。s c C O₂中で得た有機ポリマーの方が、トルエン溶媒中で製造した有機ポリマーやシリカ無添加(10MPa)有機ポリマーよりも、ガラス転移温度(Tg)は高温側にシフトし、プレート領域のE' (貯蔵弾性率)値が高くなることが分かる。これはシリカとPMMAの相互作用によりと考えられる。

【0028】

図3には、乾式ナノシリカ(RX50)を用いて異なる製造条件下で得た有機ポリマー(PMMA/SiO₂(RX50))のDMA測定の結果のまとめを示した。この結果から、シリカを入れないでs c C O₂中で4MPaで製造した得た有機ポリマー(PMMA)、さらに上で得たシリカを入れないでs c C O₂中で4MPaで製造した得た有機ポリマー(PMMA)とシリカを攪拌混合して得た有機ポリマーと、シリカを入れてs c C O₂中で5MPaで製造した得た有機ポリマーであってほぼ同じ分子量を示すものは、この順でより高温側にTgがシフトしていくことが分かる。これはシリカとPMMAの相互作用によりと考えられる。これらの有機ポリマーの引張試験結果を下記表3に示した。同様にシリカとPMMAの相互作用の存在が分かる。

30

【表3】

表 3

	破断歪み(%)	破断応力(Mpa)
PMMA-4.0MPa(16.02万)	4.87	50.74
PMMA-SiO ₂ (RX50)-10.0MPa(17.57万)	4.78	61.73
PMMA-(4.0MPa(16.02万))-RX50-7°レフト	3.58	47.13

40

【0029】

【発明の効果】

超臨界流体中で、メソポーラスな無機ナノ微粒子の存在下、モノマーを重合させることに

50

より、十分な量の無機ナノ微粒子を含む有機ポリマーを得ることが可能となる。

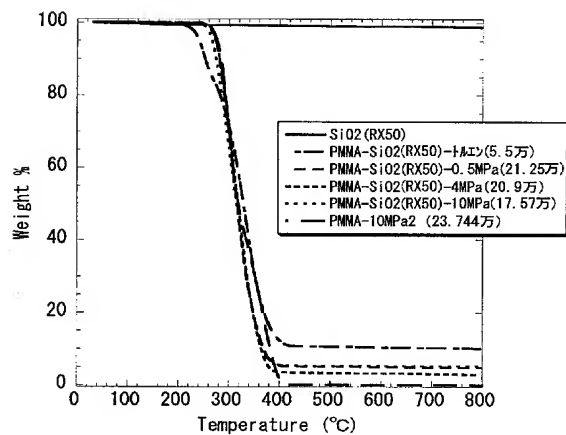
【図面の簡単な説明】

【図 1】 乾式ナノシリカ（RX50）を用いて製造した有機ポリマー（PMMA/SiO₂（RX50））のTG測定（空気気流中）の結果を示す。

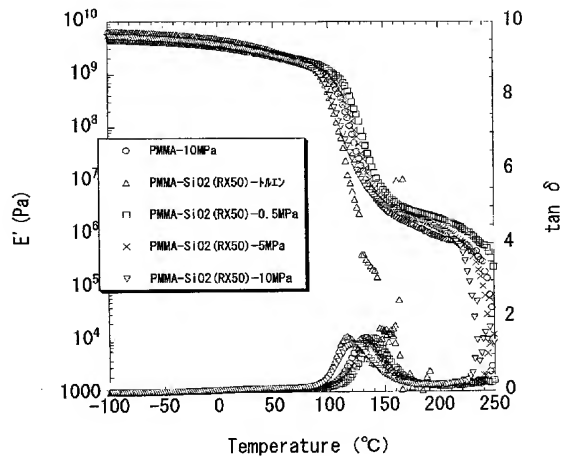
【図 2】 乾式ナノシリカ（RX50）を用いて製造した有機ポリマー（PMMA/SiO₂（RX50））のDMA測定の結果を示す。

【図 3】 乾式ナノシリカ（RX50）を用いて異なる製造条件下で得た有機ポリマー（PMMA/SiO₂（RX50））のDMA測定の結果のまとめを示す。

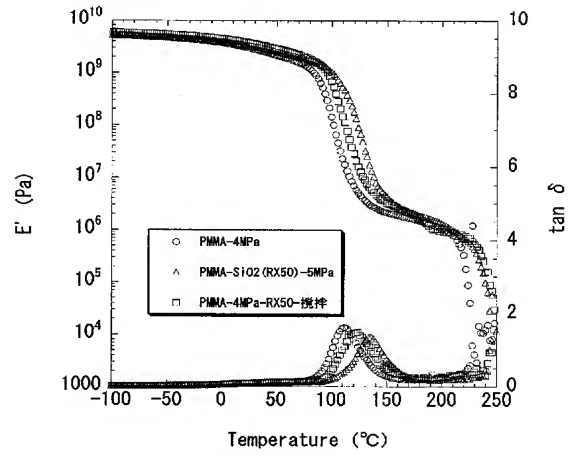
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 美津子

東京都千代田区神田駿河台 1-8-14 日本大学理工学部内

(72)発明者 星 徹

東京都千代田区神田駿河台 1-8-14 日本大学理工学部内

Fターム(参考) 4J011 PA13 PB07 PB08 PC11